

“Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики”.

АПТЕПФ 2012, 20-22 вересня 2012 р., м. Тернопіль

УДК 538.945.7 + 544.015.4

Володимир Чобанюк, Тарас Паращук, Роман Грицак

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
м. Івано-Франківськ, Україна*

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У КРИСТАЛАХ ЦИНК ХАЛЬКОГЕНІДІВ

Цинк халькогеніди – перспективні матеріали для створення світлодіодів, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1]. Однак для практичного застосування ZnS, ZnSe, ZnTe необхідна достовірна інформація про кристалічну структуру матеріалів.

У роботі побудовано молекулярні моделі поліморфних модифікацій кристалів цинк халькогенідів. На підставі результатів ab initio квантово-хімічних розрахунків кристалічної структури кластерів визначено температурні залежності енергії Гіббса сфалеритної та вюрцитної модифікацій напівпровідників, а також зроблено оцінку температури фазового переходу «сфалерит-вюрцит» для цинк халькогенідів.

Для визначення термодинамічних параметрів використано кластерний підхід [2]. Розрахунок проводили за допомогою пакету програм FireFly [3] в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJCS, який включає ефективний остовний потенціал.

Для розрахунку сфалериту були використані дві кластерні моделі цинк халькогенідів: кластери А і В. Модель А включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу $\text{ZnC}_2\text{H}_2\text{X}_4$. Кластер В, загальна формула якого $\text{Zn}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{X}_{13}$, містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані. Для насичення граничних зв'язків використовувались шість лігандів складу HCX_2 .

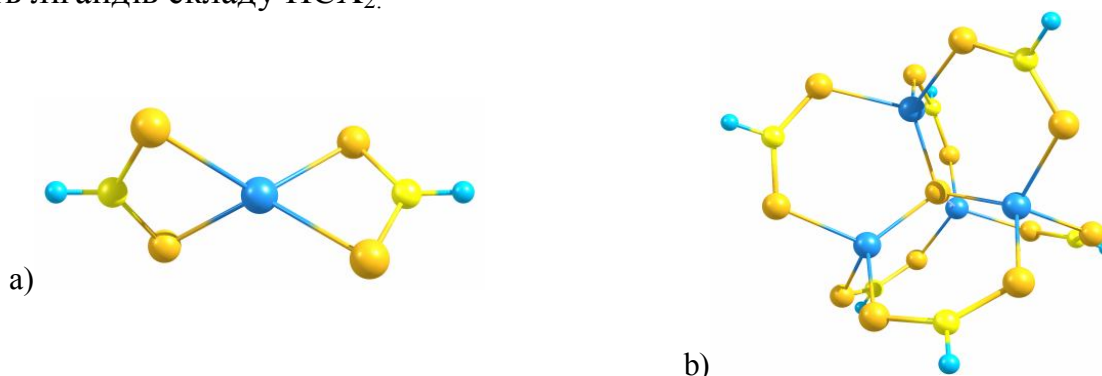


Рисунок 1 - Моделі кластерів А($\text{ZnC}_2\text{H}_2\text{X}_4$) (а) і В ($\text{Zn}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{X}_{13}$) (б) для сфалеритної модифікації цинк халькогенідів.

Структура вюрциту досліджена за допомогою трьох моделей: С, D, Е. Кластер С (загальна формула $\text{Zn}_{15}\text{X}_{15}$) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термохімічних величин. Дана модель складається з 30 атомів і містить дві чотирикоординовані пари, вісім трикоординованих пар та п'ять двокоординованих пар атомів. Кластер D (з загальною формулою

$\text{Zn}_{11}\text{Se}_{11}$) складається з 22 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, шість трикоординованих і чотири двокоординовані пари атомів. Кластер Е вюрцитної модифікації (з загальною формулою $\text{Zn}_{10}\text{Se}_{10}$) складається з 20 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, чотири трикоординованих і п'ять двокоординованих пар атомів.

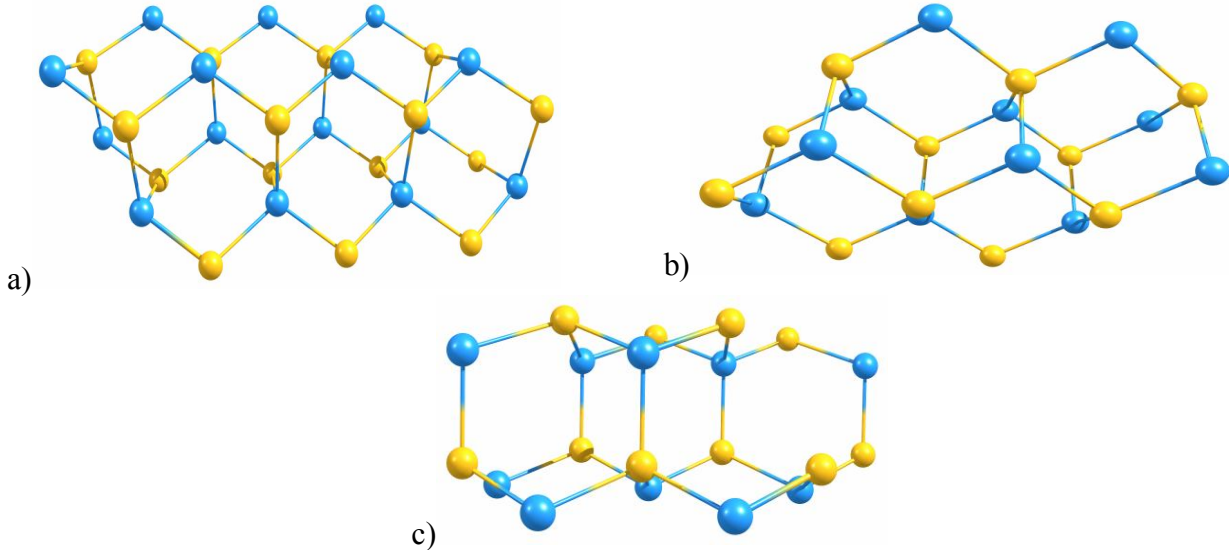


Рисунок 2 - Моделі кластерів С ($\text{Zn}_{15}\text{Se}_{15}$) (a), D ($\text{Zn}_{11}\text{S}_{11}$) (b), Е ($\text{Zn}_{10}\text{Se}_{10}$) (c) для вюрцитної модифікації цинк халькогенідів.

При обчисленні енергії Гіббса ΔG_1 утворення сфалеритної фази використовувалися два кластери. Спочатку розраховувалась енергія Гіббса кластера А, згідно [1]:

$$\Delta G = G - \sum E_{\ddot{a}\ddot{e}} + \sum \Delta H_{\ddot{a}\ddot{o}}, \quad (1)$$

де G - загальна енергія Гіббса системи; $E_{\ddot{a}\ddot{e}}$ - електронна енергія атомів, що складають систему; $\Delta H_{\ddot{a}\ddot{o}}$ - енергія атомізації атомів. Загальну та електронну енергію системи отримано з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів. Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера В. У випадку із сфалеритом, від величини ΔG утворення кластера В віднімалась потрібна величина ΔG утворення кластера А. Тобто від ΔG кластера, що складається з фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ΔG трьох лігандів. Отримане значення енергії Гіббса $\Delta G_1(T)$ можна віднести до кристала сфалериту [4].

Для розрахунку енергії Гіббса ΔG_2 кристала вюрциту спочатку розраховувалась енергія Гіббса кластерів С, D, Е за методикою описаною вище, а потім складалась система рівнянь:

$$\begin{cases} 2\Delta G_4^* + 8\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_C \\ \Delta G_4^* + 6\Delta G_3^* + 4\Delta G_2^* = \Delta G_D \\ \Delta G_4^* + 4\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_E, \end{cases} \quad (2)$$

де коефіцієнти перед ΔG_i^* відповідають кількості пар зв'язків із координаційним числом, що дорівнює індексу $i = 2, 3, 4$ біля ΔG_i^* ; ΔG_C , ΔG_D і

ΔG_E – енергії Гіббса кластерів C, D, E відповідно. Тоді ΔG_4^* – шукана величина енергії Гіббса для кристала при заданій температурі.

Система рівнянь (2) розв’язувалась аналітично за допомогою оберненої матриці з використанням формул Крамера. У результаті отримано наступне співвідношення для визначення енергії Гіббса вюрцитної модифікації кристалів цинк халькогенідів:

$$\Delta G_4^* = \frac{7\Delta G_C - 10\Delta G_D + \Delta G_E}{5} \quad (3)$$

Температурні залежності енергії Гіббса для сфалеритної і вюрцитної модифікацій цинк халькогенідів $\Delta G_1(T)$, $\Delta G_2(T)$ представлені на рис. 3. Їх аналітичні вирази для кожної сполуки відповідно, мають вигляд:

- для цинк сульфід: $\Delta G_1(T) = 0,3736T + 108,68$, $\Delta G_2(T) = -1,1384T + 2307,1$;
- для цинк селенід: $\Delta G_1(T) = 0,3786T + 434,41$, $\Delta G_2(T) = -0,344T + 1466$;
- для цинк телурид: $\Delta G_1(T) = 0,3613T + 360,75$; $\Delta G_2(T) = -1,21T + 2531,5$.

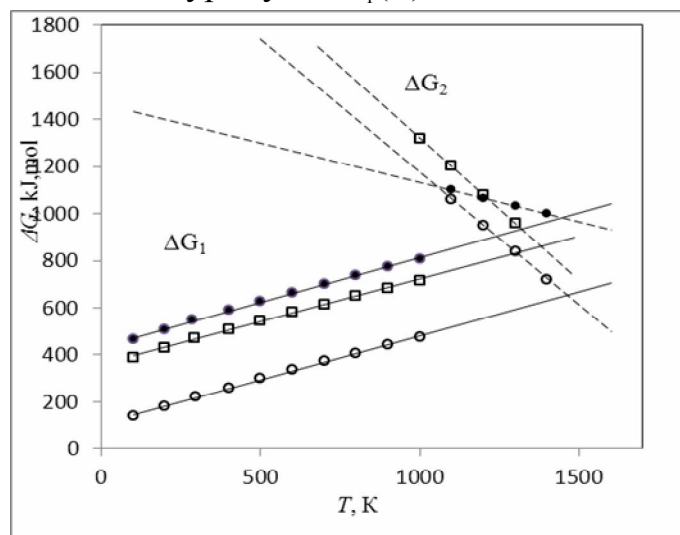


Рисунок 3 - Температурні залежності енергії Гіббса для сфалеритної (суцільні лінії) ΔG_1 і вюрцитної (штрихові лінії) модифікацій цинк халькогенідів.

Із хімічної термодинаміки відомо, що при переході речовини із однієї фази в іншу, в тому числі при поліморфних фазових переходах, реакція буде відбуватися до тих пір, поки ентропії однієї і другої фаз стануть однаковими. Тобто, взявши до уваги співвідношення $S = -\Delta G / \Delta T$ стає очевидним, що рівність величини ΔG для сфалериту і вюрциту при тій же температурі визначає температуру фазового переходу T_K між даними модифікаціями. У нашому

випадку, точка перетину залежностей $\Delta G_1(T)$ і $\Delta G_2(T)$ буде відповідати температурі фазового переходу від сфалериту до вюрциту, яка для ZnS згідно отриманих нами даних становить $T_K=1454$ K, для ZnSe – $T_K=1427$ K, для ZnTe – $T_K=1382$ K.

- [1]. Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, Г.Я. Бабушак та ін. ФХТТ 7, 701(2006).
- [2]. В.А. Губанов, Е.З. Курмаев, А.Л. Ивановский, *Квантовая химия твёрдого тела* (Наука, Москва, 1984).
- [3]. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [4]. J. Breidung, W. Thieland, A. Komornicki, Phys. Lett **153**, 76 (1988).